

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-54021

⑬ Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月1日

C 08 G 18/76
18/38
18/77
G 02 B 1/04

NFH
NDQ
NFJ

7602-4J
7602-4J
7602-4J
7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ用樹脂およびその樹脂からなるレンズ

⑯ 特 願 昭63-127897

⑰ 出 願 昭63(1988)5月25日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)5月26日 ⑲ 日本 (J P) ⑳ 特願 昭62-127148

㉑ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

㉒ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510

㉓ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10

㉔ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

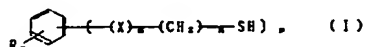
明 細 書

1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂およびその樹脂からなるレンズ

2. 特許請求の範囲

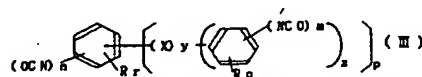
1) 一般式 (I)



(式中、R₁は塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を表し、Xは酸素原子もしくは硫黄原子を表す。mは0もしくは1、nは0~2の整数、pは2~4の整数、qは0~4の整数を表す)で表わされるポリチオールを少なくとも一種以上および/または一般式 (II)、

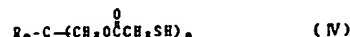


(式中、R₂はメチル基、エチル基、クロロメチル基またはブロモメチル基を表し、mは0~2の整数、nは4-mを表す)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上と、
一般式 (III)



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、エチル基またはエトキシ基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、炭素原子、メチル基、メチン基またはイソプロピル基を表し、mは0~4の整数、nは1~4の整数、pは0~4の整数、qは0~4の整数、rは0~4の整数、sは0~3の整数を表す)で表わされるポリイソシアネートの少なくとも1種以上とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。

2) 一般式 (I) で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上および/または一般式 (II) で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上が、少なくとも20モル%未満の一般式 (IV)、

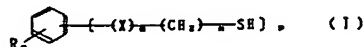


(式中、R₃はメチル基、エチル基、クロロメチル基またはブロモメチル基を表し、mは0~2の整

特開昭64-54021 (2)

数、 n は $4-m$ を表す)で表わされるポリチオールを含有するものである特許請求の範囲第1項記載の高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。

3)一般式(1)



(式中、 R_1 は塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を表し、 X は酸素原子もしくは硫黄原子を表す。 m は0もしくは1、 n は0~2の整数、 p は2~4の整数、 q は0~4の整数を表す)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上および/または一般式(II)、



(式中、 R_2 はメチル基、エチル基、クロロメチル基またはブロモメチル基を表し、 m は0~2の整数、 n は $4-m$ を表す)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上と、

一般式(III)

基またはブロモメチル基を表し、 m は0~2の整数、 n は $4-m$ を表す)で表わされるポリチオールを含有するものである特許請求の範囲第3項記載のレンズ。

3.発明の詳細な説明

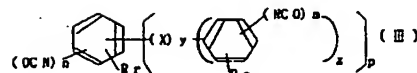
〔産業上の利用分野〕

本発明は、高屈折率を有するプラスチックレンズ用樹脂、およびこの樹脂からなるレンズに関する。

〔従来技術〕

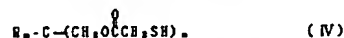
プラスチックレンズは、無機レンズに比べ、軽量で割れにくく染色が可能ため近年、眼鏡レンズ、カメラレンズや光学素子に普及をはめている。

これらの目的に、現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(以下、CR-35と称する)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等、



(式中、 R は塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、エチル基またはエトキシ基を表し、 X は酸素原子、硫黄原子、炭素原子、メチル基、メチン基またはイソプロピル基を表し、 m は0~4の整数、 n は1~4の整数、 p は0~4の整数、 q は0~4の整数、 r は0~4の整数、 y は0~3の整数、 z は0~3の整数を表す)で表わされるポリイソシアネートの少なくとも1種以上とを反応させて得られる高屈折率プラスチック樹脂からなるレンズ。

4)一般式(1)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上および/または一般式(II)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上が、少なくとも20モル%未満の一般式(IV)、



(式中、 R_3 はメチル基、エチル基、クロロメチル

種々の特徴を有している。しかしながら、屈折率が無機レンズ($n_d=1.52$)に比べ $n_d=1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このためより屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

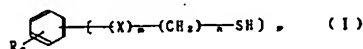
さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとして、イソシアネート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応(特開昭57-136601、特開昭136602)、テトラブロムビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭58-164615)または硫黄を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-194401、特開昭60-217229)等により得られるウレタン樹脂でイソシアネート化合物と脂肪族ポリチオールとの反応(特開昭60-199016)より得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂が公知である。

(発明が解決しようとする課題)

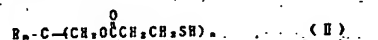
特開昭64-54021(3)

このような状況に鑑み、本発明者は、後記の一般式(I)で表わされるポリチオール、の少なくとも一種以上および/または一般式(II)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上と一般式(III)で表わされるポリイソシアネートの少なくとも一種以上とを反応させて得られる樹脂が、CR-39を用いた樹脂と同等の軽重性を有し、高度の屈折率、優れた加工性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

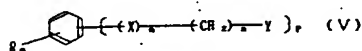
すなわち、本発明は一般式(I)：



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を表し、Xは酸素原子もしくは硫黄原子を表す。mは0もしくは1、nは0~2の整数、pは2~4の整数、qは0~4の整数を表す)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上および/または一般式(II)：



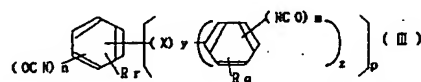
(式中、Rはメチル基、エチル基、クロロメチル



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を表し、Xは酸素原子もしくは硫黄原子を表し、Yは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。mは0もしくは1、nは1もしくは2、pは2~4の整数、qは0~4の整数を表す)で表わされる化合物を、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、水、またはN,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒中でチオ尿素と反応させた後、苛性ソーダや苛性カリウム等の無機塩類またはトリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基で加水分解して得ることができる。

このようにして得られる一般式(I)で表わされる化合物は、具体的には、1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、

またはプロモメチル基を表し、mは0~2の整数、nは4-mを表す)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上と一般式(III)：



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、エチル基またはエトキシ基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、炭素原子、メチル基、メチン基またはイソプロピル基を表し、mは0~4の整数、nは1~4の整数、pは0~4の整数、qは0~4の整数、rは0~4の整数、yは0~3の整数、zは0~3の整数を表す)で表わされるポリイソシアネートの少なくとも1種以上とを反応させて得られる高屈折率プラスチック用樹脂およびこの樹脂からなるレンズを提供するものである。

本発明における一般式(I)で表わされる化合物のうち、nが1または2の化合物は、一般式(V)：

1,2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、

特開昭64-54021(4)

1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、
 1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、
 1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、
 1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、
 1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、
 1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,3-トリス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、
 1,2,4-トリス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、
 1,3,5-トリス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、
 1,2,3-トリス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、
 1,2,4-トリス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、
 1,3,5-トリス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、
 1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、
 1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、
 1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、
 1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、
 1,2,3,5-テ

ラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、
 1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、
 1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、
 1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、
 1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、
 1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、
 1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、
 1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、
 1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン等の化合物、およびそれらの核燐素化合物、臭素化合物、メ

チル化合物、エチル化合物等で、それらの具体的化合物として、3-クロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、
 4-クロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、
 3,5-ジクロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、
 3,4,5-トリブロム-1,2-ジメカスルカプトベンゼン、
 5-メチル-1,3-ジメルカプトベンゼン、
 5-エチル-1,3-ジメルカプトベンゼン、
 2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン等の化合物が例示される。

また、一般式(II)で表わされる化合物は具体的には、ペンタエリスリトール(メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(メルカプトプロピオネート)、ジクロロネオペンチルグリコールビス(メルカプトプロピオネート)、ジプロモネオペンチルグリコールビス(メルカプトプロピオネート)等の化合物が挙げられる。

また、一般式(III)で表わされる化合物は、具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-

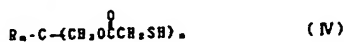
トリレンジイソシアネート、ベンゼンジイソシアネート、
 4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、
 3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、
 3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、
 4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、
 4,4'-ジフェニルチオエーテルジイソシアネート、
 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、
 4,4',4''-トリフェニルメタンジイソシアネート、
 イソプロピリデンビス(4-イソシアネートフェニル)、
 ビス(4-イソシアネートフェニル)ジスルフィド等の化合物やそれらの核燐素化合物、臭素化合物が挙げられる。

これら一般式(I)で表わされるポリチオールは少なくとも一種以上および/または一般式(II)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上と一般式(III)で表わされるポリイソシアネートの少なくとも一種以上との使用割合は、-NCO/-SH基の比率が0.5~3.0の範囲内で、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

また、本発明において、諸物性の改良の目的で、

特開昭64-54021 (5)

一般式 (I) で表わされるポリオール of の少なくとも一種以上および/ または一般式 (II) で表わされるポリチオール of の少なくとも一種以上の20モル%未満を、一般式 (IV):



(式中、R はメチル基、エチル基、クロロメチル基またはブロメチル基を表し、m は0 ~ 2 の整数、n は4-mを表す) で表わされるポリチオールに置き換えてもよい。

さらに、本発明においては、樹脂の耐熱性、耐衝撃性、耐候性等の改良のため、キシリレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの無変質タイプのイソシアネートやペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ピロガロール等のポリオールや3-メルカプトプロピルイソシアヌレート、エタレンジオールなどのポリチオールを混合して使用してもよい。その際モノマー全体で-HCO/($-SH + -OH$)基の比率が、0.5 ~ 3.0 の範囲内、好ましくは

に離型剤を混入してもよい。

反応時間および反応温度は使用するモノマーの種類によって異なるが、一般には-20 ~ 150 °C、0.5 ~ 72時間である。

〔作用〕

本発明のレンズ用樹脂は、無色透明で高屈折率を有し、耐衝撃性に優れており、眼鏡レンズ、カメラレンズ、その他の光学素子に用いるのに好適な樹脂である。

〔実施例〕

以下、実施例を示す。なお、実施例で得られたレンズ用樹脂の屈折率、アッベ数、玉摺り加工性、耐衝撃性および紫外線暴露による黄変性試験の試験法は下記の試験によった。

屈折率、アッベ数：ブルリッヒ屈折計を用い、20°Cで測定した。

加工性：眼鏡レンズ加工用の玉摺り機で研削し、研削面が良好なものを(○)、やや良好なものをやや良(△)とした。

耐衝撃性：中心厚が2mmの平板を用いて、FDA

0.5 ~ 1.5 の範囲内になるように混合する。

また、本発明において、耐候性等の改良のために紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、蛍光染料などの添加剤を必要に応じて適宜加えてもよい。

さらに、本発明の樹脂は、通常の分散染料を用い、水または有機溶剤中で容易に染色が可能であり、その際、さらに染色を容易にするためにキャリアーを加えたり、加熱したりしてもよい。

本発明のレンズ用樹脂の作成は、一般式 (I) で表わされるポリチオール of の少なくとも一種以上および/ または一般式 (II) で表わされるポリチオール of の少なくとも一種以上、および要求される物性に応じて一般式 (IV) で表わされるポリチオール、添加剤、重合触媒を加え、公知の注型重合法、すなわち、ガラス製または金属製のモールドと樹脂型ガasketを組み合わせたモールド型の中に注入し、加熱して硬化させる。

この時、成形後の樹脂の取り出しを容易にするためにモールドを離型剤処理したり、モノマー中

規格にしたがって、耐落下試験を行い、割れないものを良(○)とした。

耐紫外線試験：サンシャインカーボンアークを装備したウエザオメーターにレンズをセットし、200時間経たところでレンズを取り出し、ウエザオメーターで試験する前のレンズと比較した。

評価結果を次のように示した。

変化なし(○)、僅か黄変(△)、黄変(x)とした。

実施例1

2,4-トリレンジイソシアネート8.7g(0.05モル)とn-キシリレンジオール8.5g(0.05モル)を室温で混合し、均一とした後、シリコン系脱気付けたタイプの離型剤で処理したガラスモールドとテフロン製ガasketよりなるモールド型の中に注入した。ついで、60°Cで2時間、80°Cで2時間、100°Cで2時間加熱を行い硬化させた。こうして得られたレンズは無色透明で加工性、耐衝撃性ともに良好であった。

特開昭64-54021 (6)

実施例2～13

実施例1と同様にして表1の組成でレンズ化を行い、結果および物性を表1に示した。

比較例1

α-キシリレンジイソシアネート9.4g(0.050モル)とジエチレングリコール5.3g(0.050モル)を混合し、40～50℃で加熱攪拌して均一とし、水冷して反応熱を除去した。ついで実施例1と同様のモールド型中に注入し、20～30℃で48時間を費やして硬化させた。

こうして得られたレンズは屈折率1.56、比重1.18であり、無色透明であったが、加工性が不良であった。

比較例2～3

比較例と同様にして、表1の組成でレンズ化を行い、結果を表1に示した。

表 1

実施例	イソシアネート	ポリチオール	ポリオール	硬化剤	屈折率 n_D	アッベ数	比重	加工性	耐熱性	外観
1	2,4-トリレンジイソシアネート (0.05モル)	1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (0.05モル)	—	UV硬化剤 IX	1.68	28	1.34	○	○	無色透明
2	1,3-ヘレンジイソシアネート (0.05モル)	1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (0.05モル)	ペンタエリスリトールテトラキス(メル カプトプロピオネート) (0.01モル)	—	1.65	30	1.32	○	○	無色透明
3	4,4'-ジフェニレンジイソシアネート (0.05モル)	1,2,3-トリメルカプトベンゼン (0.03モル)	—	—	1.66	27	1.32	○	○	無色透明
4	3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート (0.05モル)	1,3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン (0.05モル)	—	UV硬化剤 IX	1.63	30	1.31	○	○	無色透明
5	3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート (0.05モル)	1,2-ジメルカプトベンゼン (0.03モル)	ペンタエリスリトールテトラキスチオ グリコレート (0.01モル)	UV硬化剤 IX	1.63	30	1.30	○	○	無色透明
6	4,4'-ジフェニルエーテルジイソ シアネート(0.05モル)	1,3-ビス(メルカプトエチレンジオキシ) ベンゼン (0.05モル)	—	—	1.66	29	1.32	○	○	無色透明
7	4,4'-ジフェニルチオエーテルジ イソシアネート (0.05モル)	1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (0.04モル)	メチロールプロペン (0.007モル)	UV硬化剤 IX	1.68	28	1.35	○	○	無色透明
8	4,4'-ジフェニルメタンジイソシ アネート(0.05モル)	2,4,5,6-テトラクロル-1,3-ビス(メルカ プトメチル)ベンゼン (0.03モル)	ペンタエリスリトールテトラキス(メル カプトプロピオネート) (0.005モル)	UV硬化剤 IX	1.65	28	1.38	○	○	無色透明
9	4,4'-トリフェニルメタントリ イソシアネート(0.033モル)	1,3-ビス(メルカプトメチレンジオキ) ベンゼン (0.05モル)	—	—	1.65	28	1.33	○	○	無色透明
10	イソプロピリデンビス(4-フェニ ルイソシアネート) (0.05モル)	1,3,5-トリメルカプトベンゼン (0.03モル)	—	—	1.65	30	1.31	○	○	無色透明
11	2,4-トリレンジイソシアネート (0.05モル)	4-メチル-1,2-ジメルカプトベンゼン (0.03モル)	—	—	1.66	28	1.35	○	○	無色透明
12	2,4-トリレンジイソシアネート (0.01モル)	1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (0.03モル)	ペンタエリスリトールテトラキス(メル カプトプロピオネート) (0.01モル)	UV硬化剤 IX	1.65	30	1.32	○	○	無色透明
13	2,4-トリレンジイソシアネート (0.01モル) α-キシリレンジイソシアネート (0.01モル)	1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (0.03モル)	ペンタエリスリトールテトラキス(メル カプトプロピオネート) (0.01モル)	—	1.64	31	1.32	○	○	無色透明
14	ビス(4-イソシアネートフェニル) ジスルフィド (0.05モル)	ペンタエリスリトールテトラキス(メル カプトプロピオネート) (0.02モル)	1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (0.01モル)	—	1.62	32	1.31	○	○	無色透明
15	ビス(4-イソシアネートフェニル) ジスルフィド (0.05モル)	ペンタエリスリトールテトラキス(チオグ リコレート) (0.005モル)	1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (0.04モル)	—	1.65	27	1.32	○	○	無色透明

特開昭64-54021 (7)

表 1 (続き)

比較例	イソシアネート	ポリテオール、ポリオール	添加剤	屈折率 n_d	アッペ数	比重	加工性	耐熱性	外観
1	ε-キシリレンジイソシアネート (0.05 モル)	ジエチレングリコール (0.05 モル)	—	1.55	—	1.18	×	—	無色透明
2	ε-キシリレンジイソシアネート (0.05 モル)	ペンタエリスリトールテトラキス(メルカ プトプロピオネート) (0.025モル)	—	1.59	35	1.31	○	○	無色透明
3	ε-キシリレンジイソシアネート (0.05 モル)	テトラブロムビスフェノールA (0.05 モル)	—	1.61	27	1.52	△	○	微黄(色透明)